

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA CERTIFICACIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA DE ÓXIDO DE HOLMIO POR MÉTODO GUM, MÉTODO DE KRAGTEN Y MÉTODO DE MONTE CARLO

Andrés M Castillo F¹ Juliana Serna Saiz²

Subdirección de Metrología Química y Biología – Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Avenida Carrera 50 # 26-55 Interior 2; Bogotá, D.C Colombia
acastillo@inm.gov.co¹, jserna@inm.gov.co²

INTRODUCCIÓN

La solución de óxido de holmio en ácido perclórico ha sido utilizada por varias décadas como material de referencia para la verificación y calibración de espectrofotómetros UV-Vis, debido a que posee 14 bandas de absorción bien definidas y estrechas a lo largo de la región ultravioleta y visible (Smith et al., 2018). El INM produce este material de referencia de acuerdo con los lineamientos establecido en la norma ISO 17034:2016 (International Organization for Standardization (ISO), 2016). Para la estimación de la incertidumbre se utiliza el método clásico de la Guía para la expresión de la Incertidumbre (Bureau International des Poids et Mesures, 2008a), no obstante, existen otros métodos que pueden emplearse para este mismo propósito. El método de Kragten fue desarrollado inicialmente en el año 1994 como un método universal para la estimación de la incertidumbre. Puede aplicarse a cualquier forma de cálculo, ya sea de escritorio o utilizando un software como las hoja de cálculo. En general, tiene la ventaja de no tener la necesidad de usar derivadas parciales para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad. Por su parte, el método Monte Carlo es una alternativa práctica. De acuerdo con (Bureau International des Poids et Mesures, 2008b), este método puede aplicarse cuando la linealización del modelo provee una representación inadecuada o cuando la función de densidad de probabilidad de la magnitud de salida se aleja apreciablemente de una distribución Gaussiana. El método de Monte Carlo fue aplicado por medio de una simulación utilizando el software RStudio®. En este sentido, y con el propósito de validar la estimación de la incertidumbre del material de referencia certificado de óxido de holmio, obtenida por el método dado en la GUM, se realizó la estimación de la incertidumbre por los dos métodos mencionados anteriormente.

METODO GUM

i. El mensurando para la certificación del óxido de holmio, es longitud de onda expresada en nanómetro (nm), el modelo matemático es el siguiente:

$$\text{Valor certificado} = \text{Valor}_{\text{Medido}} + A + B + C + D \quad (1)$$

ii. El modelo matemático define la certificación del óxido de holmio se presenta a continuación:

iii. Las fuentes de incertidumbre asociadas a la certificación de la solución de holmio se presentan en la Tabla 1:

Tabla 1: Fuentes de incertidumbre

Mensurando	Fuentes de Incertidumbre	Función de densidad de probabilidad	Tipo de evaluación
Longitud de onda	Aporte instrumental (A)	Normal	Tipo B
	Repetibilidad (R)	Rectangular	Tipo B
	Resolución (B)	Normal	Tipo A
	Homogeneidad (C)	Normal	Tipo A
	Estabilidad (D)	Normal	Tipo A

iv. La incertidumbre estándar para cada fuente se estima para las fuentes presentadas según la siguientes ecuaciones en Tabla 2:

Tabla 2. Ecuaciones incertidumbres estándar

Fuente de incertidumbre	Ecuación
Instrumento de medición	$u_{(A)} = \frac{U_p}{k}$ (2)
Resolución	$u_{(B)} = \frac{\text{Resolución}}{\sqrt{12}}$ (3)
Repetibilidad	$u_{(R)} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (4)
Homogeneidad	$u_{(C)} = \frac{MS_{\text{entre}} - MS_{\text{dentro}}}{n}$ (5)
Estabilidad a corto/largo plazo	$u_{(D)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2}}$ (6)

v. Los coeficientes de sensibilidad se obtienen derivando el modelo matemático en función de cada una de las variables asociadas.

vi. Se estima la incertidumbre combinada del mensurando, como se presenta en la ecuación 2:

$$u_{c,\lambda} = \sqrt{u_{(A)}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(B)}^2 + u_{(C)}^2 + u_{(D)}^2} \quad (2)$$

Aplicando los valores de la Tabla 3. a la ecuación 2:

Tabla 3. Valores experimentales de la certificación

Promedio medición (nm)	241.1552
$u_{\text{instrumental}}$ (nm) (A)	0.0130
$u_{\text{resolución}}$ (nm) (B)	0.0058
$u_{\text{repetibilidad}}$ (nm) (R)	0.0012
$u_{\text{homogeneidad}}$ (nm) (C)	0.0140
$u_{\text{estabilidad}}$ (nm) (D)	0.0221

Se tiene como resultado:

$u_{\text{combinada}}$ (nm) GUM 0.029825

METODO KRAGTEN

El método Kragten para la estimación de la incertidumbre consiste en crear una matriz tipo L incluyendo en el eje vertical las fuentes de incertidumbre, en el eje horizontal las incertidumbres típicas y en la diagonal la suma del valor del mensurando y de su respectiva incertidumbre asociada Figura 1:

	C	D	E	F	G	H	I
10 Variables de entrada			0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
11 Medicion Promedio	241.155	=D11+E10					
12 Instrumento (A)	0.000		0.01302				
13 Resolución (B)	0.000			0.00577			
14 Homogen. (C)	0.000				0.014		
15 Estabilidad (D)	0.000						0.02212

Fig. 1 Matriz inicial método de Kragten

En las casillas marcadas en blanco se incluye el valor establecido en las celdas de la columna D de cada fila. Una vez diligenciada la matriz, se realiza el cálculo del valor certificado de acuerdo con la Ecuación 1 y se aplica esta fórmula a todas las columnas de la matriz.

A cada uno de los valores calculados para las incertidumbres típicas se le resta el valor calculado con las variables de entrada (ver celda D16), esta fila se denomina Delta.

	C	D	E	F	G	H	I
8				Incertidumbres típicas			
9			U Valor Medido	u (A)	u (B)	u (C)	u (D)
10 Variables de entrada			0.00116	0.01302	0.00577	0.014	0.02212
11 Medicion Promedio	241.155	241.156	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155
12 Instrumento (A)	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
13 Resolución (B)	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000
14 Homogen. (C)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000
15 Estabilidad (D)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022
16 Calculo	241.155	241.156	241.168	241.161	241.169	241.177	
17	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155	241.155	
18 Delta	0.000	0.001	0.013	0.006	0.014	0.022	
19 Suma cuadrados		0.0009					
20 Raiz		0.0298	nm				

Fig. 2 Matriz completa método de Kragten.

Por último, a estos valores Delta se les aplica la Ecuación 8 y se obtiene el valor de la incertidumbre por el método de Kragten.

Se tiene como resultado:

$u_{\text{combinada}}$ (nm) Kragten 0.029825

METODO DE MONTE CARLO

El código utilizado para la simulación de la estimación de la incertidumbre por el método Monte Carlo se muestra en la figura 3.

```
#Monte Carlo Valor Certificado
#numero de iteraciones N
N=100000
VM=c(rnorm(N,mean=241.1552, sd=0.001162373))
Ains=c(rnorm(N,mean=0, sd=0.013018576))
Res=mbalon=c(runif(N,0-(1.7*0.005773503),0+(1.7*0.005773503)))
Hom=c(rnorm(N,mean=0, sd=0.014))
Est=c(rnorm(N,mean=0, sd=0.022121806))
Vcer=VM+Ains+Res+Hom+Est
hist(Vcer)
promedio=mean(Vcer)
promedio
[1] 241.1551
#mediana=median(Vcer)
#mediana
u=sd(Vcer)
u
[1] 0.02987376
```

Fig. 3 Código lenguaje R utilizado para el método de Monte Carlo

Se presenta el histograma de la función de densidad de probabilidad obtenida para el mensurando longitud de onda. Figura 4.

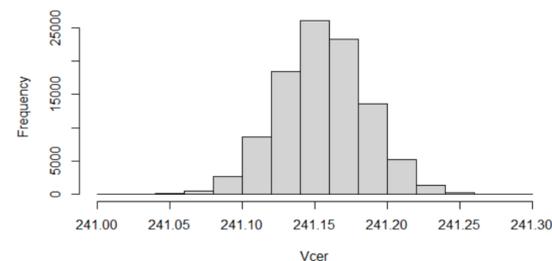


Fig. 4 Histograma generado para el método de Monte Carlo

Los Cálculos realizados en R Studio se someten a prueba utilizando la maquina de incertidumbre del NIST teniendo los siguientes resultados en la figura 5:

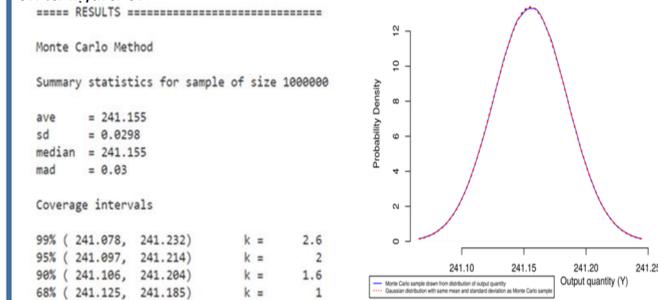


Fig. 5 Resultados en la maquina virtual del NIST.

Se tiene como resultado:

$u_{\text{combinada}}$ (nm) Monte Carlo 0.029874

CONCLUSIONES

Los resultados de los métodos, GUM, Kragten y Monte Carlo confirman la aproximación lineal de la metodología GUM, la simulación grafica en el software RStudio® y en la maquina virtual del NIST muestran que la distribución de salida del modelo matemático es efectivamente una distribución normal a su vez se muestra una correcta aplicación de la metodología de la GUM para la certificación del material de referencia de óxido de holmio.

La aplicación del método de Monte Carlo en el software R y en la Maquina Virtual del NIST proporcionan resultados equivalentes lo que a su vez valida la aplicación desarrollada en lenguaje R.

REFERENCIAS

- Bureau International des Poids et Mesures. (2008a). Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. 50(September), 134.
- Bureau International des Poids et Mesures. (2008b). Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" — Propagation of distributions using a Monte Carlo method (pp. 1–90).
- International Organization for Standardization (ISO). (2016). ISO 17034:2016 - General requirements for the competence of reference material producers.
- Kragten, J. (1994). Tutorial review. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique. Analyst, 119(10), 2161-2165. <https://doi.org/10.1039/AN9941902161>
- Smith, M. V, Travis, J. C., & Dweyer, D. L. (2018). Thirty-Year Stability of Standard Reference Material © 2034 Holmium Oxide Solution Wavelength Standard for Spectrophotometry. NIST Special Publication 260-192, 1–17. <https://doi.org/10.6028/NIST.SP.260-192>